

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031176

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl. C08G 63/16  
C08G 18/42

(21)Application number : 07-184271 (71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

SHOWA DENKO KK

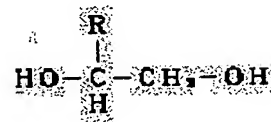
(22)Date of filing : 20.07.1995 (72)Inventor : TAKIYAMA EIICHIRO  
FUJIMAKI TAKASHI  
HATANO YOSHITAKA  
ISHIOKA RYOJI

## (54) PRODUCTION OF BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten the polycondensation time, increase the molecular weight and improve the transparency of a molded article by using an alkylated glycol component together with an aliphatic polyester produced from main raw materials comprising 1,4-butanediol and succinic acid.

SOLUTION: This polyester has a number-average molecular weight of at least 300,000 and a melting point of at least 70° C and is obtained by the polycondensation of a glycol component consisting of 1-30mol%  $\alpha$ -glycol represented by the formula (R is CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) and the balance of substantially 1,4-butanediol and an aliphatic dicarboxylic acid (or its anhydride) component consisting of 70-100mol% succinic acid (or anhydride thereof) and 0-30mol% of at least one acid selected from among adipic, pimelic, sebacic and dodecanedioic acids in an inert gas atmosphere at 160-230° C for 5-12hr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2002

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3434622

[Date of registration] 30.05.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31176✓

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/16	NNE		C 0 8 G 63/16	NNE
18/42	NDW		18/42	NDW

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-184271

(22) 出願日 平成7年(1995)7月20日

(71) 出願人 000187068  
昭和高分子株式会社  
東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 滝山 栄一郎  
神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72) 発明者 藤巻 隆  
神奈川県港南区野庭町634-4-442

(72) 発明者 波田野 善孝  
新潟県東蒲原郡鹿瀬町大字鹿瀬8715

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性脂肪族ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

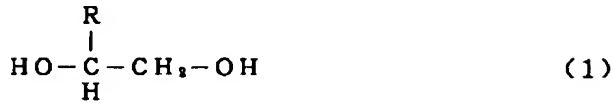
【課題】 重縮合反応の時間が著しく短縮され；最終到達分子量が大きく；成形品の透明度が拡大し；さらに生分解性が良好である脂肪族ポリエステルの製造方法の提供。

【解決手段】 [A]  $\alpha$ -グリコール、例えば1, 2-ブタンジオールまたはプロピレングリコールが1~30モル%、および残部が実質的に1, 4-ブタンジオールであるグリコール成分と、[B] コハク酸（またはその無水物）70~100モル%、およびアジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸からなる群から選ばれた少なくとも1種0~30モル%からなる脂肪族ジカルボン酸（またはその無水物）成分と、を重縮合し、数平均分子量30,000以上且つ融点70℃以上の生分解性脂肪族ポリエステルを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、RはCH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す)で示されるα-グリコールが1～30モル%、および残部が実質的に1,4-ブタンジオールであるグリコール成分と、

[B] コハク酸(またはその無水物)70～100モル%、およびアジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸からなる群から選ばれた少なくとも1種0～30モル%からなる脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分と、を重縮合することを特徴とする、数平均分子量30,000以上且つ融点70℃以上の生分解性脂肪族ポリエステル製造方法。

【請求項 2】 得られる脂肪族ポリエステルの融点以上の温度で、多価イソシアナートが添加される、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 多価イソシアナートが、脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.1～3重量部の割合で用いられる、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸(またはその無水物)および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能成分を併用し、得られる脂肪族ポリエステルに分枝構造を導入する、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 多官能成分が、脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分全体100モル%に対し、0.1～5モル%の割合で用いられる、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 α-グリコールが1,2-ブタンジオールであり、その使用量が1～20モル%である、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明は、合成の際の重縮合に時間を要さず、その上生成されたポリエステルは、実用上十分な物性を示し、各種成形方法に適用性を示す生分解性脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、各種産業分野で使用されたプラスチックの廃棄物が、河川、海洋、土壌を汚染する可能性を有し、大きな社会問題になっている。この汚染防止のため、生分解性を有するプラスチックの出現が待望され既に、例えば、微生物による発酵法により製造されるポ

リ(3-ヒドロキシブチレート)やブレンド系の天然高分子である澱粉と汎用プラスチックとのブレンド物等が知られている。しかし、前者はポリマーの熱分解温度が融点に近いため成形加工性に劣ることや微生物が作りだすため、原料原単位が非常に悪い欠点を有している。また、後者は天然高分子自身が熱可塑性でないため、成形性に難があり、利用範囲に大きな制約を受けている。現段階では、生分解性を示し且つ実用性のあるプラスチックは、脂肪族ポリエステルに限られるといっても過言ではない。

【0003】従来、本発明者らは、グリコール成分として1,4-ブタンジオールやエチレングリコールを、脂肪族ジカルボン酸成分としてコハク酸(無水コハク酸を含む)を主成分とし、これに必要に応じてアジピン酸を10～20モル%併用して、生分解性のコントロールを加味したポリエステルを合成し、このポリエステル100重量部に、0.5～3重量部の多価イソシアナートを反応させ、数平均分子量を3万以上の必要レベルにまで高めることにより、優れた実用物性と各種成形方法が適用可能な高分子量脂肪族ポリエステルの合成し、実用に供してきた。

【0004】なお、生分解性のコントロール、あるいはポリエステルの柔軟性付与、融点のコントロール等はすべてコハク酸に必要な量の脂肪族ジカルボン酸(例えばアジピン酸)を併用し、共縮合タイプとすることで行われていた。

【0005】他の直鎖状グリコールの併用により共縮合が実用化されなかった理由の一つは、コスト的に有利でなかった他、得られた共縮合ポリエステルの物性にとくに有利な点が認められなかったからに他ならない。

【0006】また、バイオポリエステル(バクテリア生産のポリエステル)のように、アルキル基を有するヒドロキシカルボン酸のポリエステルは別として、グリコール成分にアルキル基が存在することは、生分解性を不利な方向にもたらす傾向があり、並びにアルキル基を有するグリコール成分とコハク酸とから得られたポリエステルの融点は甚だ低く、0℃近くまたはそれ以下であることから、アルキル基を有するグリコール成分が利用されることは無かったといっても過言ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルキル基を有するグリコール成分を用い、1,4-ブタンジオールとコハク酸とから主になる脂肪族ポリエステルの改良することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、1,4-ブタンジオールとコハク酸とから主になる脂肪族ポリエステルの、アルキル基を有するグリコール成分の併用により改良することを目的として鋭意検討した結果、その使用量によっては次に列記するような予想しなかった効

## 3

果が発現することを見だし、本発明を完成することができた。

【0009】(1) 重縮合反応の時間が著しく短縮される。

理由は必ずしも明らかではないが、同一分子量(数平均)に達する時間はほぼ $1/2 \sim 1/3$ になる。これにより製造コストが低減される。

(2) 最終到達分子量が大きい。

例えば1,4-ブタンジオールとコハク酸とからなる脂肪族ポリエステルに比較して、アルキル基を有するグリコール成分を用いた場合は、同一反応条件で、ほぼ30~50%の分子量アップとなり、用途によっては多価イソシアナートの添加を必要としない場合も生ずる。分子量が増大することにより、得られる脂肪族ポリエステルの物理的強度が高まる。

(3) 成形品の透明度が拡大する。

後述するように、融点、結晶化温度を大幅に下げることなく、成形品、例えばフィルムの透明度を向上させることができる。これは透明感を有する成形品を所望する場合に有利な性質となる。

(4) 生分解性が良好である。

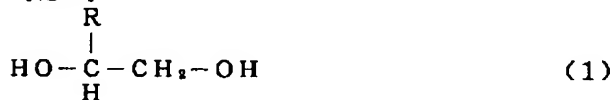
前記のように、アルキル基を有するグリコール成分を用いると、生分解性が悪化する傾向のあることは先に述べたが、本発明における適切な条件下では生分解性は逆に高まる。このことは従来からの常識を覆す驚くべき事実である。

【0010】上記のような予期されない顕著な効果は、次のような本発明の構成により達成される。すなわち本発明は、

【0011】[A] 下記一般式(1)

【0012】

【化2】



【0013】(式中、Rは $\text{CH}_3$ または $\text{C}_2\text{H}_5$ を表す)

【0014】で示される $\alpha$ -グリコールが1~30モル%、および残部が実質的に1,4-ブタンジオールであるグリコール成分と、[B] コハク酸(またはその無水物) 70~100モル%、およびアジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸からなる群から選ばれた少なくとも1種0~30モル%からなる脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分と、を重縮合することを特徴とする、数平均分子量30,000以上且つ融点70℃以上の生分解性脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0015】また本発明は、得られる脂肪族ポリエステルの融点以上の温度で、多価イソシアナートが添加される、前記の製造方法を提供するものである。

## 4

【0016】さらに本発明は、多価イソシアナートが、脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.1~3重量部の割合で用いられる、前記の製造方法を提供するものである。

【0017】さらにまた本発明は、3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸(またはその無水物)および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能成分を併用し、得られる脂肪族ポリエステルに分枝構造を導入する、前記の製造方法を提供するものである。

【0018】また本発明は、多官能成分が、脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分全体100モル%に対し、0.1~5モル%の割合で用いられる、前記の製造方法を提供するものである。

【0019】さらに本発明は、 $\alpha$ -グリコールが1,2-ブタンジオールであり、その使用量が1~20モル%である、前記の製造方法を提供するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(グリコール成分) 本発明におけるグリコール成分は、1,4-ブタンジオールを主成分とするものであるが、グリコール成分の一部は、上記一般式(1)で示される $\alpha$ -グリコールであることが必要である。 $\alpha$ -グリコールの具体例としては、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオールが挙げられる。 $\alpha$ -グリコールはグリコール成分中1~30モル%、好ましくは5~20モル%の範囲内で使用することができる。なお、 $\alpha$ -グリコールが1,2-ブタンジオールである場合は、1~20モル%の範囲が好ましい。 $\alpha$ -グリコールの使用量が下限値未満では、実質上添加した効果が発現せず、逆に上限値を超えて添加すると、融点の急激な低下という点で不利である。

【0021】(脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分) 本発明における脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分は、コハク酸(またはその無水物)であるが、得られる脂肪族ポリエステルの融点が70℃を下回らない範囲で他の脂肪族ジカルボン酸を併用することができる。その例としては、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。この併用される脂肪族ジカルボン酸の使用割合は、 $\alpha$ -グリコールの使用量により異なるものであるが、一般的に脂肪族ジカルボン酸成分全体に対し、1~30モル%、好ましくは2~10モル%程度である。コハク酸は、脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分中、70~99モル%、好ましくは90~98モル%用いることができ、脂肪族ジカルボン酸(またはその無水物)成分中、全体がコハク酸単独、すなわち100モル%がコハク酸であってもよい。コハク酸に他の脂肪族ジカルボン酸を併用するのは、脂肪族ポリエステルの生分解性の向上が

主な目的であるが、他には脂肪族ポリエステルに柔軟性を付与し、脂肪族ポリエステルの融点と生分解性をコントロールするためである。他の脂肪族ジカルボン酸の添加量が脂肪族ジカルボン酸（またはその無水物）成分全体に対し、30モル%を超える場合は、融点が低下して成形性が悪化し、生分解性のコントロールがバランスのとれたものとならない。

【0022】グリコール成分と、脂肪族ジカルボン酸（またはその無水物）成分との使用割合は任意であり、とくに制限されない。

【0023】（多官能成分）本発明においては、重縮合反応の際に目的を損なわない範囲内の3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸（またはその無水物）および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能成分を併用すれば、例えば分枝が導入されてその分子量分布が広がり、その結果性質の多様化が図れ好ましい。

【0024】3官能以上の多価アルコールの例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、トリアリルイソシアヌレートエチレンオキシド付加物などが挙げられる。また、脱水した形のモノエポキシ化合物であるグリシドールも使用し得る。

【0025】3官能以上のオキシカルボン酸としては、市販品がいずれも利用可能ではあるが、低コストで入手できるといった点からは、リンゴ酸、酒石酸並びにクエン酸が好適である。

【0026】3官能以上の多価カルボン酸（またはその無水物）の例としては、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。とくに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸が好適である。

【0027】上記の多官能成分は、必要に応じて混合して用いることができる。多官能成分の使用量は、脂肪族ジカルボン酸（またはその無水物）成分全体100モル%に対して、合計0.1～5モル%であり、重縮合反応の当初から加えることができる。多官能成分の使用量が0.1モル%未満では、添加する意味が乏しく、5モル%より多い場合は、反応中でのゲル化の危険性が増大する。

【0028】本発明においては、得られる脂肪族ポリエステルの数平均分子量が30,000以上且つ融点を70℃以上とすることが必要であるが、そのためには、上記に示した各原料を重縮合し、続いて脱グリコール反応を行うことにより達成することができる。なお、脂肪族ポリエステルの数平均分子量が30,000未満且つ融点が70℃未満の場合は、実用上所望される物性が得難い。

【0029】なお、本明細書において、数平均および重量平均分子量は、以下の条件のGPCにより測定した値

である。

GPC測定条件

Shodex GPC SYSTEM-11（昭和電工社製）

溶離液  $\text{CF}_3\text{COONa}$  5mmol/ヘキサフルオロイソプロピルアルコール（HFIP）（1リットル）

カラム サンプルカラム

HFIP-800P

HFIP-80M×2本

10 リファレンスカラム HFIP-800R×2本

カラム温度 40℃

流量 1.0ml/分

検出器 Shodex RI

STD: PMMA（Shodex STANDARD M-75）

【0030】重縮合反応は、160～230℃、5～12時間、好ましくは不活性ガス雰囲気下で実施することができる。この温度より低温では反応速度が遅く実用性に乏しい。またこの温度より高温では分解の危険性が高くなり避けたほうがよい。重縮合反応は、脂肪族ポリエステルの酸価が30以下、好ましくは15以下、さらに好適には10以下に達するまで実施される。この場合、分子量が大きい程脱グリコール反応による分子量増大が円滑に行えるので、高分子量のものが望ましい。

20

【0031】脱グリコール反応は、5Torr以下の減圧下、170～230℃で2～12時間実施される。より好適には、1Torr以下の高真空下、180～210℃で実施することが、反応速度および分解防止の点から望ましい。得られる脂肪族ポリエステルは、末端基が実質的にヒドロキシル基であり、酸価はゼロとなる。

30

【0032】脱グリコール反応の際は、触媒を併用する必要がある。それらの例には、チタン、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選ばれた、少なくとも一種の金属の有機または無機の金属化合物があげられ、使用量としては、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001～0.5重量部である。金属化合物触媒の使用量が0.001重量部未満では、脱グリコ

40

ール反応が遅くなって実用的ではなくなり、0.5重量部より多く用いても逆に分解反応を強める結果となり好ましくない。望ましい使用量は、金属の種類によっても異なるが、0.005～0.2重量部である。金属化合物触媒としては、例えば金属のアルコキサイド、有機酸塩、キレート、酸化物等が用いられ、とくにチタンの有機化合物例えばチタン酸アルキルエステル、チタンオキシセチルアセトネート、シュウ酸チタンなどの化合物が有用である。いわゆる生分解性ポリエステルは土中または水中で微生物崩壊を受けるが、金属触媒または金属は土中に残留するとみられるので、安全なタイプでなけ

50

ればならない。そのような観点からすれば、望ましい金属としては、チタン、ゲルマニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどがあげられる。

【0033】さらに本発明は、得られた数平均分子量30,000以上且つ融点70℃以上の熔融状態の脂肪族ポリエステル100重量部に、多価イソシアナート0.1～3重量部を、該ポリエステルの融点以上の温度で添加し反応させ、分子量をさらに高めることもできる。このことにより生成する少量のウレタン結合を含む脂肪族ポリエステルは、実用上十分な物性および所望の生分解性を示し、インフレーション、ブロー成形、射出成形などの従来の成形法で所望の成形品を得ることができる。

【0034】用いられる多価イソシアナートは、例えば、1分子中にイソシアナート基を2個以上有するタイプで、成形品の着色を避ける意味から脂肪族または環状脂肪族のタイプが望ましい。それらの例としては、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、並びに多価イソシアナートと多価アルコールとの付加物で、イソシアナート基を1分子中に2個以上有する化合物、さらにはこれらの3量体等が挙げられる。

【0035】多価イソシアナートの添加量は、上記のように、脂肪族ポリエステル100重量部に対し、多価イソシアナート0.1～3重量部である。0.1重量部未満では多価イソシアナート利用の効果に乏しく、3重量部を超えて用いてもゲル化の危険性が増大するのみで増量の意味がない。より望ましくは0.3～1重量部である。

【0036】本発明により得られた生分解性脂肪族ポリエステルは、その実用化に当たって、所望の添加剤、例

表

	脂肪族ポリエステル(A)	脂肪族ポリエステル(B)
脱グリコール反応2時間後の数平均分子量	32,000	20,000
脱グリコール反応2時間後の数平均分子量	38,000	24,500

【0042】上記の脱グリコール反応4時間後の時点のそれぞれの脂肪族ポリエステルを200gずつ秤取し、200℃で熔融攪拌しながらヘキサメチレンジイソシアナート2.4gを加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。脂肪族ポリエステル(A)の場合、ジイソシアナートを反応させることにより数平均分子量45,800、重量平均分子量197,000となった。これを脂肪族ポリエステル(A)-Iとする。また脂肪族ポリエステル(B)の場合、ジイソシアナートを反応させることにより数平均分子量40,500、重量平均分子量139,000となった。これを脂肪族ポリエステ

えば無機あるいは有機のフィラー、補強材、着色剤、滑剤、安定剤などを必要に応じて併用できることは勿論である。

【0037】上記のようにして得られた本発明における脂肪族ポリエステルは、生分解性を有し、既存のポリオレフィン用の成形機を用いてフィルム、ブロー成形品、射出成形品、発泡成形品等に加工することができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

#### 10 実施例 1

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルのセパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール243g、プロピレングリコール40g、コハク酸354gを仕込み、窒素ガス気流下210～215℃に重縮合して酸価9.6、数平均分子量8,600とした後、テトライソプロポキシチタン0.3gを加え、0.5～1.0Torrの減圧下、220℃で規定時間、脱グリコール反応を行った。融点103.5℃、白色ワックス状の脂肪族ポリエステル(A)が得られた。

#### 20 【0039】比較例 1

実施例1と同様の装置に、1,4-ブタンジオール295gおよびコハク酸354gを仕込み、実施例1と同様に重縮合反応を行い、酸価10.1、数平均分子量8,100とした後、テトライソプロポキシチタン0.3gを加え、0.5～1.0Torrの減圧下、220℃で規定時間脱グリコール反応を行い、融点115℃、白色ワックス状の脂肪族ポリエステル(B)が得られた。

【0040】上記実施例1および比較例1で得られた脂肪族ポリエステルの数平均分子量の推移を表1に示す。

#### 30 【0041】

【表1】  
1

	脂肪族ポリエステル(A)	脂肪族ポリエステル(B)
脱グリコール反応2時間後の数平均分子量	32,000	20,000
脱グリコール反応2時間後の数平均分子量	38,000	24,500

40 ル(B)-Iとする。

【0043】脂肪族ポリエステル(A)-Iおよび(B)-Iをそれぞれ180℃でプレス成形し、60℃で3倍に一軸延伸して得られた厚さ約50μmのフィルムは、(A)-Iはほとんど完全に透明でその引張強度は11.6kg/mm<sup>2</sup>であった。一方、(B)-Iのフィルムはやや白濁しており、透明感に欠けるものであった。引張強度は11.9kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0044】実施例 2

脱グリコール反応を8時間行ったこと以外は、実施例1を繰り返した。得られた脂肪族ポリエステル(C)は、

数平均分子量46,000、重量平均分子量176,000、融点は104℃、白色ワックス状結晶であった。脂肪族ポリエステル(C)を実施例1と同様に3倍に一軸延伸して得た厚さ約50 $\mu$ mのフィルムは透明で、その引張強度は9.9kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0045】実施例 3

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルのセパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール230g、1,2-ブタンジオール54g、グリセリン2g、コハク酸354gを仕込み、窒素ガス気流下210~215℃に重縮合して酸価8.7とした後、テトライソプロポキシチタン0.1gを加え、220℃で最終的には0.4Torrの減圧下、2時間脱グリコール反応を行った。融点93℃、白色ワックス状、数平均分子量34,000、重量平均分子量95,000の脂肪族ポリエステル(D)が得られた。この脂肪族ポリエステル(D)200gを200℃に熔融し、ヘキサメチレンジイソシアナート2.4gを加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた脂肪族ポリエステル

表

2

(D)-Iの数平均分子量は56,000、重量平均分子量は248,500であった。脂肪族ポリエステル

(D)-Iを実施例1と同様に3倍に一軸延伸して得られた約50 $\mu$ mのフィルムは透明で、その引張強度は11.2kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0046】実施例 4

川砂90重量%および油粕10重量%をよく混合し、十分に水を供給し、温度を25~30℃に制御したものに、上記実施例および比較例で得られた脂肪族ポリエステル(A)-I、(B)-I、(C)および(D)-Iから製造された各フィルムを埋設して約1カ月~3カ月間放置した後これらを取り出し、生分解性を評価した。なお、埋設後10日毎に土壌を切り返した。結果を表2に示す。表2から、 $\alpha$ -グリコールを用いないで合成した脂肪族ポリエステル(B)-Iよりも、メチル基の存在する(A)-Iおよび(C)、エチル基の存在する(D)-Iのほうが、生分解性が良好であった。

#### 【0047】

#### 【表2】

経過日数	(A)-I	(B)-I	(C)	(D)-I
1カ月後	幾分表面にアバタ様な模様 が現れる	外観変化が ない	フィルム全面に 細かいアバタ様 の凹凸が見られる	同左
2カ月後	全面虫喰状態 残存率60% 程度	幾分表面侵食 が見られる	ボロボロとなって 原形を止めない 残存率40%	同左
3カ月後	消失して原形 を止めず	ボロボロと なっている 残存率60% 程度	消失	消失

#### 【0048】

【発明の効果】本発明によれば、重縮合反応の時間が著しく短縮され、これにより製造コストが低減され；最終到達分子量が大きく、得られる脂肪族ポリエステルの物

理的強度が高まり；成形品の透明度が拡大し；さらに生分解性が良好である脂肪族ポリエステルの製造方法が提供される。

40

フロントページの続き

(72)発明者 石岡 領治

東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電  
工株式会社内